

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Rec'd PCT/PTO 10/537829 08 JUL 2005

REC'D 15 SEP 2004

WIPO

PCT

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0000054137	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/13634	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 03.12.2003	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 13.12.2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07C29/17		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.



2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Bescheids
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 08.06.2004	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 14.09.2004
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Heibl, C Tel. +49 89 2399-8331 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

Beschreibung, Seiten

1-11 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-6 in der ursprünglich eingereichten Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP 03/13634**

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

- | | |
|--------------------------------|--|
| 1. Feststellung | |
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-6
Nein: Ansprüche |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 1-6
Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-6
Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

Zu Punkt V -----

(Die verwendete Numerierung (D1,D2...) der zum Stand der Technik ermittelten Dokumente entspricht der Reihenfolge ihrer Auflistung im Internationalen Recherchenbericht.)

Die 1,6-Hexandiol-Herstellung mittel katalytischer Hydrierung von C_6 - Dimerisierungsprodukten, erhalten durch katalytische lineare Dimerisierung von Acrylsäure(derivaten) als C_3 -Bausteinen, war bereits grundsätzlich bekannt, vgl. z.B. D1, den nächsten Stand der Technik.

Als von der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe kann die weitere Verbesserung dieses an sich bekannten Verfahrensprinzips gesehen werden, wobei eine hohe Reinheit (99,5% und darüber) des erhaltenen 1,6-Hexandiols mit möglichst geringem Reinigungsaufwand des intermediären Dimerisierungsproduktes sowie des Hydrieraustrags erzielbar sein sollte.

Ausweislich der Beispiele in der vorliegenden Anmeldung, einschließlich des Vergleichsbeispiels gemäß der Lehre der D1, scheint die gestellte Aufgabe erfolgreich gelöst worden zu sein.

Der wesentliche Unterschied zum Stand der Technik (D1) ist in der vorteilhaften Verwendung eines **Rh**-Katalysators anstatt eines **Pd**-Katalysators zu sehen, was Einfluß auf die Produktverhältnisse von gebildeten linearen zu verzweigten C_6 - Dicarbonsäureestern hat und sich im Sinne der Erfindung vorteilhaft in den nachfolgenden Hydrier- bzw. Destillationstufen auswirkt (vgl. die Beschreibung, Seite 8, Zeile 1-5 und Seite 11, Zeilen 22-33).

Für die Acrylsäure(ester)-Dimerisierung einsetzbare **Rh**-Katalysatoren sind bereits an sich bekannt, vgl. D2 und D4, ebenso Cu-haltige Hydrierkatalysatoren, geeignet für die Hydrierstufe b) des erfindungsgemäß beanspruchten Verfahrens, vgl. D3, wobei die genannten Dokumente D2-D4 jeweils quasi für sich isoliert nur die Dimerisierung oder die Hydrierung zum Inhalt haben. Die Frage ist nun, ob der Fachmann die Katalysator-Lehren der D2-D4 mit D1 kombiniert hätte im Sinne der resultierenden Erfindung und zwar in berechtigter Erwartung einer erfolgreichen Lösung der zugrunde liegenden Aufgabenstellung (s.oben). Dafür scheint aber der verfügbare Stand der Technik (D1-D4) selbst weder Anreize in Richtung des erfindungsgemäßen Verfahren zu liefern, noch ist evident, daß der Fachmann die verschiedenen Lehren der genannten

Dokumente D1-D4 einfach in naheliegender Weise kombiniert hätte, um so zum beanspruchten Verfahren mit den angegebenen technischen Vorteilen zu gelangen.

Der Gegenstand der vorliegenden Ansprüche 1-6 wird somit als neu, erfinderisch wie auch als gewerblich anwendbar erachtet und erfüllt damit die Erfordernisse der Ansprüche 33(2)-(4) PCT.

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/EP2003/013634



PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY
(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0000054137	FOR FURTHER ACTION See Form PCT/IPEA/416	
International application No. PCT/EP2003/013634	International filing date (<i>day/month/year</i>) 03 December 2003 (03.12.2003)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 13 December 2002 (13.12.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 29/17		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.
3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising:
 - a. ☐ (*sent to the applicant and to the International Bureau*) a total of _____ sheets, as follows:
 - ☐ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions).
 - ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box.
 - b. ☐ (*sent to the International Bureau only*) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) _____, containing a sequence listing and/or tables related thereto, in computer readable form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).

4. This report contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the report
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 08 June 2004 (08.06.2004)	Date of completion of this report 14 September 2004 (14.09.2004)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.

PCT/EP2003/013634

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the language, this report is based on the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.

- ☐ This report is based on translations from the original language into the following language _____, which is language of a translation furnished for the purpose of:
- ☐ international search (under Rules 12.3 and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4)
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3)

2. With regard to the elements of the international application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report)*:

- ☐ The international application as originally filed/furnished
- ☒ the description:
- pages _____ 1-11 _____, as originally filed/furnished
- pages* _____ received by this Authority on _____
- pages* _____ received by this Authority on _____
- ☒ the claims:
- pages _____ 1-6 _____, as originally filed/furnished
- pages* _____, as amended (together with any statement) under Article 19
- pages* _____ received by this Authority on _____
- pages* _____ received by this Authority on _____
- ☐ the drawings:
- pages _____, as originally filed/furnished
- pages* _____ received by this Authority on _____
- pages* _____ received by this Authority on _____
- ☐ a sequence listing and/or any related table(s) – see Supplemental Box Relating to Sequence Listing.

3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/figs _____
- ☐ the sequence listing (*specify*): _____
- ☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*): _____

4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/figs _____
- ☐ the sequence listing (*specify*): _____
- ☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*): _____

* If item 4 applies, some or all of those sheets may be marked "superseded."

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 03/13634

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-6	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-6	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-6	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

(The numbering used for the prior art documents (D1, D2...) corresponds to their order of appearance in the international search report.)

The preparation of 1,6-hexanediol by catalytic hydrogenation of C₆-dimerisation products obtained by catalytic linear dimerisation of acrylic acid (derivatives) as C₃ components was in principle already known; see, for example, D1, the closest prior art.

The invention can be considered to address the problem of further improving this process principle that is known *per se*, in order to produce a highly pure (99.5% and more) 1,6-hexanediol with the simplest possible purification steps of the intermediary dimerisation product, as well as an improvement of the hydrogenation yield.

The examples in the present application, including the comparative examples with the teaching of D1, appear to demonstrate that the problem addressed was successfully solved.

The essential difference from the prior art (D1) is the advantageous use of a Rh catalyst instead of a Pd

catalyst, which influences the product ratio from linear to branched C₆-dicarboxylic acid esters and has an advantageous effect, according to the invention, upon the subsequent hydrogenation and distillation steps (cf. the description, page 8, lines 1-5, and page 11, lines 22-33).

Rh catalysts that can be used for acrylic acid (ester) dimerisation are known *per se* (see D2 and D4), as well as copper-containing hydrogenation catalysts, which are suitable for the hydrogenation step (b) of the process claimed according to the invention (cf. D3). The citations D2-D4 relate practically only to dimerisation or hydrogenation, separately considered. The question is to know whether a person skilled in the art would have combined the teachings of D2-D4 with D1 in order to arrive at the invention, with a reasonable expectation of successfully solving the problem addressed (see above). However, the available prior art (D1-D4) does not appear to point in the direction of the claimed process, nor would it be obvious for a person skilled in the art to combine the teachings of the various documents D1-D4 in order to arrive at the claimed method having the technical advantages mentioned.


The subject matter of the present claims 1-6 is therefore considered novel, inventive and industrially applicable, and hence meets the requirements of PCT Article 33(2) to 33(4).

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESEN

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0000054137		WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/13634		Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 03.12.2003	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 13.12.2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07C29/17			
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.			
<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.</p>			
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Bescheids II <input type="checkbox"/> Priorität III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung VIII <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung 			
Datum der Einreichung des Antrags 08.06.2004		Datum der Fertigstellung dieses Berichts 14.09.2004	
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465		Bevollmächtigter Bediensteter Heibl, C Tel. +49 89 2399-8331	



**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen: PCT/EP 03/13634

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

Beschreibung, Seiten

1-11 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-6 in der ursprünglich eingereichten Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

- | | |
|--------------------------------|--|
| 1. Feststellung | |
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-6
Nein: Ansprüche |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 1-6
Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-6
Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

Zu Punkt V -----

(Die verwendete Numerierung (D1,D2...) der zum Stand der Technik ermittelten Dokumente entspricht der Reihenfolge ihrer Auflistung im Internationalen Recherchenbericht.)

Die 1,6-Hexandiol-Herstellung mittel katalytischer Hydrierung von C_6 -Dimerisierungsprodukten, erhalten durch katalytische lineare Dimerisierung von Acrylsäure(derivaten) als C_3 -Bausteinen, war bereits grundsätzlich bekannt, vgl. z.B. D1, den nächsten Stand der Technik.

Als von der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe kann die weitere Verbesserung dieses an sich bekannten Verfahrensprinzips gesehen werden, wobei eine hohe Reinheit (99,5% und darüber) des erhaltenen 1,6-Hexandiols mit möglichst geringem Reinigungsaufwand des intermediären Dimerisierungsproduktes sowie des Hydrieraustrags erzielbar sein sollte.

Ausweislich der Beispiele in der vorliegenden Anmeldung, einschließlich des Vergleichsbeispiels gemäß der Lehre der D1, scheint die gestellte Aufgabe erfolgreich gelöst worden zu sein.

Der wesentliche Unterschied zum Stand der Technik (D1) ist in der vorteilhaften Verwendung eines **Rh**-Katalysators anstatt eines **Pd**-Katalysators zu sehen, was Einfluß auf die Produktverhältnisse von gebildeten linearen zu verzweigten C_6 -Dicarbonsäureestern hat und sich im Sinne der Erfindung vorteilhaft in den nachfolgenden Hydrier- bzw. Destillationstufen auswirkt (vgl. die Beschreibung, Seite 8, Zeile 1-5 und Seite 11, Zeilen 22-33).

Für die Acrylsäure(ester)-Dimerisierung einsetzbare **Rh**-Katalysatoren sind bereits an sich bekannt, vgl. D2 und D4, ebenso Cu-haltige Hydrierkatalysatoren, geeignet für die Hydrierstufe b) des erfindungsgemäß beanspruchten Verfahrens, vgl. D3, wobei die genannten Dokumente D2-D4 jeweils quasi für sich isoliert nur die Dimerisierung oder die Hydrierung zum Inhalt haben. Die Frage ist nun, ob der Fachmann die Katalysator-Lehren der D2-D4 mit D1 kombiniert hätte im Sinne der resultierenden Erfindung und zwar in berechtigter Erwartung einer erfolgreichen Lösung der zugrunde liegenden Aufgabenstellung (s.oben). Dafür scheint aber der verfügbare Stand der Technik (D1-D4) selbst weder Anreize in Richtung des erfindungsgemäßen Verfahren zu liefern, noch ist evident, daß der Fachmann die verschiedenen Lehren der genannten

Dokumente D1-D4 einfach in naheliegender Weise kombiniert hätte, um so zum beanspruchten Verfahren mit den angegebenen technischen Vorteilen zu gelangen.

Der Gegenstand der vorliegenden Ansprüche 1-6 wird somit als neu, erfinderisch wie auch als gewerblich anwendbar erachtet und erfüllt damit die Erfordernisse der Ansprüche 33(2)-(4) PCT.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0000054137	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/13634	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 03/12/2003	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 13/12/2002
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 4 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C29/17 C07C29/149 C07C31/20 C07C67/347 C07C69/593

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1995, Nr. 02, 31. März 1995 (1995-03-31) & JP 6 329567 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD), 29. November 1994 (1994-11-29) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1,3-6
Y	EP 0 475 386 A (UNIV NORTH CAROLINA) 18. März 1992 (1992-03-18) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 7-11,13	1,3-6
Y	EP 0 552 463 A (SUED CHEMIE AG) 28. Juli 1993 (1993-07-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 35 - Zeile 39; Ansprüche	1,3-6
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. April 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/05/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bonnevalle, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	BROOKHART, MAURICE ET AL: "Catalytic tail-to-tail dimerization of methyl acrylate using rhodium(III) catalysts" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY , 113(7), 2777-9 CODEN: JACSAT; ISSN: 0002-7863, 1991, XP002278173 Seite 2778, Spalte 1 -----	1,3-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13634

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 6329567	A	29-11-1994	JP	3217538 B2	09-10-2001
EP 0475386	A	18-03-1992	US	5099061 A	24-03-1992
			CA	2051148 A1	12-03-1992
			DE	69111946 D1	14-09-1995
			DE	69111946 T2	22-02-1996
			EP	0475386 A2	18-03-1992
			ES	2077753 T3	01-12-1995
			JP	3091538 B2	25-09-2000
			JP	6025087 A	01-02-1994
			KR	210215 B1	15-07-1999
			KR	218216 B1	15-03-2000
			US	5099048 A	24-03-1992
EP 0552463	A	28-07-1993	DE	4141199 A1	17-06-1993
			DE	59206048 D1	23-05-1996
			EP	0552463 A1	28-07-1993
			JP	5293377 A	09-11-1993
			US	5403962 A	04-04-1995

10/537,829

Rec'd PTO 08 JUN 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Juli 2004 (01.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/054948 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷:
29/149, 31/20, 67/347, 69/593

C07C 29/17,

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013634

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Dezember 2003 (03.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 58 316 13. Dezember 2002 (13.12.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Rolf-Hart-
muth [DE/DE]; Bergstr. 98, 69121 Heidelberg (DE).
KRUG, Thomas [DE/DE]; Wissenstr. 18, 67550 Worms
(DE). HAUNERT, Andrea [DE/DE]; Windeckstrasse
103-105, 68163 Mannheim (DE). RÖPER, Michael
[DE/DE]; Pegauer Str. 10, 67157 Wachenheim (DE).
SIRCH, Tilman [DE/DE]; Limburgstr. 18, 67105 Schif-
ferstadt (DE). STÜER, Wolfram [DE/DE]; Nietzsche Str.
16, 68165 Mannheim (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF 1,6-HEXANEDIOL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 1,6-HEXANDIOL

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing 1,6-hexanediol having a purity of > 99.5 wt. % by catalytic dimerisation of acrylic acid esters, catalytic hydrogenation of the thus obtained hexene diacidic diester in order to form 1,6-hexanediol. Said method consists in: a) dimerising C₁-C₈-acrylic acid esters in the presence of at least one rhodium compound in order to form mixtures predominantly of 2- and 3-hexene diacidic diesters, b) hydrating the obtained dimerisation discharge in the presence of chrome-free catalysts containing mainly copper as a hydrogenation component and c) purifying the thus obtained raw 1,6-hexanediol by fractionating distillation.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von 1,6-Hexandiol mit einer Reinheit von > 99,5 Gew.-% durch katalytische Dimerisierung von Acrylsäureestern, katalytische Hydrierung der so erhaltenen Hexendisäurediester zu 1,6-Hexandiol, bei dem man: a) C₁- bis C₈-Acrylsäureester in Gegenwart mindestens einer Rhodiumverbindungen zu Gemischen aus überwiegend 2- und 3-Hexendisäurediestern dimerisiert, b) den erhaltenen Dimerisierungsaustag in Gegenwart von chromfreien, als Hydrierkomponente überwiegend Kupfer enthaltenden Katalysatoren hydriert und c) das so erhaltene Roh-1,6-Hexandiol durch fraktionierende Destillation reinigt.

WO 2004/054948 A1

Verfahren zur Herstellung von 1,6-Hexandiol

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,6-Hexandiol hoher Reinheit durch Dimerisierung von Acrylsäureestern in Gegenwart von Rhodium-Katalysatoren, gegebenenfalls Abtrennung von nicht umgesetzten Acrylestern, Hydrierung der so erhaltenen Dimerisierungsausträge in Gegenwart von überwiegend Kupfer enthaltenden Katalysatoren und destillative Reinigung des erhaltenen 1,6-Hexandiols
10 auf eine Reinheit von mindestens 99,5 %.

- Es ist bekannt, 1,6-Hexandiol durch katalytische Hydrierung von C₆-Verbindungen wie Adipinsäure oder Adipinsäurediestern herzustellen. Die lineare Dimerisierung von Acrylsäureestern eröffnet einen alternativen Zugang zu Hexandiol auf Basis einer C₃-
15 Rohstoffquelle. So kann durch Oxidation von Propan oder Propen zu Acrylsäure und anschließende Veresterung mit Methanol die für die Dimerisierung benötigte Ausgangsverbindung Methylacrylat hergestellt werden.

- Verfahren zur Herstellung von Hexendisäuredimethylestern ausgehend von Methylacrylat sind an sich bekannt. Zahlreiche Katalysatoren sind in der Literatur beschrieben worden. Als katalytisch aktiv erwiesen sich bisher die Übergangsmetalle Ru, Rh, Ni und Pd.
20

- Für die Rhodium-haltigen Katalysatoren konnten ausgehend von RhCl₃ durch Variation der Liganden einige aktive und selektive Katalysatorsysteme entwickelt werden.
25

- EP-A 475 368 beschreibt die Dimerisierung von Acrylsäureestern wie Methylacrylat in Gegenwart spezifischer kationischer Rhodiumverbindungen als Katalysatoren. Es werden Isomerengemische enthaltend E- und Z-2-Hexendisäurediester und E- und Z-3-Hexendisäurediester erhalten.
30

- Es ist weiterhin aus JP-A 06 329567, Beispiel 1, bekannt, Methylacrylat bei 65 °C in Gegenwart von Palladiumchlorid, Eisenchlorid und Eisennitrat zu Hexendisäuredimethylestern umzusetzen (Acrylester-Umsatz 60 %). Die Dehydroadipinsäuredimethylester-Selektivität nach destillativer Aufarbeitung betrug 95 %. So erhaltener Diester wurde in Methanol gelöst und bei 250 °C in Gegenwart eines Kupferchromit-Katalysators 4 Stunden lang hydriert. Die 1,6-Hexandiol-Ausbeute betrug 97 % (bezogen auf Hexendisäuredimethylester) und die 1,6-Hexandiol-Selektivität demnach 92 % (bezogen auf Acrylsäuremethylester).
35
40

Der Anteil an nicht linearen Dimeren beträgt nach JP-A 6 100496, Beispiel 1 1 %.

Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von 1,6-Hexandiol mit einer Reinheit von mindestens 99,5 % ausgehend von Acrylsäureestern zu entwickeln. Dabei sollte das Dimerisierungsprodukt ohne aufwendige Reinigung für die Hydrierung verwendet werden können und bei der Hydrierung hohe 1,6-Hexandiol-Ausbeuten erzielbar sein. Der Hydriertrug sollte sich destillativ ohne großen Aufwand zu 1,6-Hexandiol einer Reinheit von mindestens 99,5 % aufarbeiten lassen.

10 Diese Aufgabe wird gelöst in einem Verfahren zur Herstellung von 1,6-Hexandiol mit einer Reinheit von $\geq 99,5$ Gew.-% durch katalytische Dimerisierung von Acrylsäureestern und katalytische Hydrierung der so erhaltenen Hexendisäurediester zu 1,6-Hexandiol, bei dem man

- 15 a) C_1 - bis C_8 -Acrylsäureester in Gegenwart mindestens einer Rhodiumverbindung zu Gemischen aus überwiegend 2- und 3-Hexendisäurediestern dimerisiert,
- b) den erhaltenen Dimerisierungstrug in Gegenwart von chromfreien, als Hydrierkomponente überwiegend Kupfer enthaltenden Katalysatoren hydriert und
- 20 c) das so erhaltene Roh-1,6-Hexandiol durch fraktionierende Destillation reinigt.

Gegenüber der Dimerisierung mit Palladium (Pd)-Katalysatoren (JP-A 06 329567) besitzt die Dimerisierung mit Rhodium (Rh)-Katalysatoren den Vorteil, dass höhere Acryl-
25 ester-Umsätze und höhere Ausbeuten an linearen C_6 -Diestern erzielt werden. Der höhere Anteil an 2-Methyleno-glutarsäurediestern und Doppelbindungs-Isomeren dieser Verbindungen führt im Falle der Pd-katalysierten Dimerisierung nach Hydrierung zu einem höheren Anteil an 2-Methyl-1,5-pentandiol. Hiermit ist ein höherer Destillationsaufwand verbunden.

30 Die Acrylsäureester-Dimerisierung wird bevorzugt gemäß EP-A 475 386, auf deren Offenbarung hier ausdrücklich Bezug genommen wird, in Gegenwart von kationischen Rhodium-Verbindungen durchgeführt. Als kationische Rhodiumverbindung kommen insbesondere die in EP-A 475 386 offenbarten Verbindungen des Typs $[L^1RhL^2L^3R]^+X^-$
35 in Betracht, wobei

- L^1 ein anionischer Pentahapto-Ligand ist;
- L^2 und L^3 für neutrale 2-Elektronen-Donorliganden stehen;
- R ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus H, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{10} -Aryl- und C_7 - C_{10} -Aralkyl-Liganden;
- 40

X⁻ für ein nichtkoordinierendes Anion steht; und

und worin zwei oder drei von L², L³ und R gegebenenfalls verbunden sind. Anstelle von Rhodium können auch Ruthenium-Komplexverbindungen verwendet werden. Als Acrylsäureester kommen aliphatische und cycloaliphatische C₁- bis C₈-Ester wie zum Beispiel Acrylsäuremethylester C₁- bis C₈-Aryl- und Heteroarylester wie z.B. Acrylsäurephenylester in Frage. Die beiden Esterreste können dabei gleich oder verschieden sein. Bevorzugt werden als Arylsäureester Acrylsäurealkylester, insbesondere bevorzugt Methylacrylat, eingesetzt. Die Umsetzung wird diskontinuierlich oder kontinuierlich bei Temperaturen von -100 bis 150°C und Drucken von 0,1 bis 1 atm durchgeführt.

Das Reaktionsgemisch wird aufgearbeitet, indem die organischen Anteile ohne destillative Auftrennung der Einzelkomponenten als Gemisch vom Katalysator abgetrennt werden. War der Acrylsäureester-Umsatz nicht quantitativ, kann gegebenenfalls lediglich der unumgesetzte Acrylester abgetrennt und entweder in die Dimerisierungsstufe zurückgeführt oder anderweitig genutzt werden, wobei die Abtrennung und Rückführung in den Dimerisierungsschritt bevorzugt ist.

Der nach weitgehender Abtrennung von nicht umgesetztem Acrylsäureester erhaltene Dimerisierungsaustzug besteht neben 2-Methylen-glutarsäurediester, 2-Methyl-2-penten-disäurediester, Adipinsäurediester, Acrylester und Propionsäureester überwiegend aus E- und Z-2-Hexendisäurediester, E- und Z-3-Hexendisäurediester.

Der Dimerisierungsaustzug wird gegebenenfalls nach Abtrennung nicht umgesetzten Acrylesters, ohne weitere Reinigung der Hydrierung b) unterworfen.

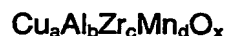
Die Hydrierung erfolgt katalytisch entweder in der Gas- oder Flüssigphase. Als Katalysatoren kommen prinzipiell alle zur Hydrierung von Carbonylgruppen geeigneten homogenen und heterogenen Katalysatoren wie Metalle, Metalloxide, Metallverbindungen oder Gemische daraus in Betracht. Beispiele für homogene Katalysatoren sind in H. Kropf, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band IV/1c, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1980, S. 45 bis 67, und Beispiele für heterogene Katalysatoren sind in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band IV/1c, S. 16 bis 26, beschrieben.

Man verwendet bevorzugt Katalysatoren, die eines oder mehrere der Elemente aus den Nebengruppen I. und VI. bis VIII. des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Kupfer, Chrom, Molybdän, Mangan, Rhenium, Ruthenium, Kobalt, Nickel und Palladium, besonders bevorzugt Kupfer, Kobalt, Nickel oder Rhenium enthalten.

Die Katalysatoren können allein aus den Aktivkomponenten bestehen oder die Aktivkomponenten können auf Trägern aufgebracht sein. Als Trägermaterialien eignen sich z.B. Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , ZnO , BaO und MgO oder Mischungen daraus.

5 Insbesondere weist der Katalysator als katalytisch aktiven Hauptbestandteil Kupferoxid aus. Dieses ist auf einem oxidischen Träger aufgebracht. Ein geeignetes Trägermaterial ist Aluminiumoxid, dessen Verwendung gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bevorzugt ist. Gemäß einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, als Trägermaterial eine Kombination von Aluminiumoxid mit Zinkoxid im Gew.-Verhältnis 20 : 1 bis 1 : 20, vorzugsweise 5 : 1 bis 1 : 5 zu
10 verwenden. Die Menge an Kupferoxid liegt bei Werten < 80 Gew.-%. Bevorzugte Katalysatorzusammensetzungen weisen < 70 Gew.-% Kupferoxid und > 30 Gew.-% Träger, besonders bevorzugte Katalysatoren 10 bis 65 Gew.-% Kupferoxid und 35 bis 90 Gew.-% Träger auf.

15 Weiterhin bevorzugt sind Hydrierkatalysatoren, wie sie in EP-A 552 463 beschrieben sind. Dies sind Katalysatoren, die in der oxidischen Form die Zusammensetzung



20 besitzen, wobei $a > 0$, $b > 0$, $c \geq 0$, $d > 0$, $a > b/2$, $b > a/4$, $a > c$ und $a > d$ gilt und x die zur Wahrung der Elektroneutralität pro Formeleinheit erforderliche Anzahl von Sauerstoffionen bezeichnet. Die Herstellung dieser Katalysatoren kann beispielsweise nach den Angaben der EP-A 552 463 durch Fällung von schwerlöslichen Verbindungen aus Lösungen erfolgen, welche die entsprechenden Metallionen in Form ihrer Salze enthalten.
25

Im einzelnen kommen z. B. Katalysatoren der Zusammensetzungen von ungefähr 70 Gew.-% CuO , 20 Gew.-% Al_2O_3 und 10 Gew.-% Mn_2O_3 in Betracht.

30 Optionsweise können die erfindungsgemäß verwendeten Hydrierkatalysatoren, die Cr-frei sind, ein oder mehrere weitere Metalle oder eine Verbindung davon, vorzugsweise ein Oxid, aus den Gruppen 1 bis 14 (IA bis VIIIA und IB bis IVB der alten IUPAC-Nomenklatur) des Periodensystems der Elemente enthalten. Wird ein solches weiteres
35 Oxid verwendet, wird vorzugsweise TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 und/oder MgO eingesetzt.

Die eingesetzten Katalysatoren können zudem ein Hilfsmittel in einer Menge von 0 bis 10 Gew.-% enthalten. Unter Hilfsmittel versteht man organische und anorganische Stoffe, die zu einer verbesserten Verarbeitung während der Katalysatorherstellung
40 und/oder zu einer Erhöhung der mechanischen Festigkeit der Katalysatorformkörper

beitragen. Derartige Hilfsmittel sind dem Fachmann bekannt; Beispiele umfassen Graphit, Stearinsäure, Kieselgel und Kupferpulver.

Die Katalysatoren lassen sich nach dem Fachmann bekannten Methoden herstellen. Bevorzugt sind Verfahren, bei denen das Kupferoxid fein verteilt und innig vermischt mit den anderen Bestandteilen anfällt, besonders bevorzugt sind Fällungsreaktionen. Dabei werden in einem Lösungsmittel gelöste Vorläuferverbindungen in Gegenwart weiterer löslicher oder im Lösungsmittel suspendierter Metallverbindungen mit einem Fällungsmittel ausgefällt, abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gegebenenfalls calciniert. An dieser Stelle sei nochmals ausdrücklich auf die Offenbarung der EP-A 552 463 verwiesen.

Diese Ausgangsmaterialien können nach bekannten Methoden zu den Formkörpern verarbeitet werden, beispielsweise Extrudieren, Tablettieren oder durch Agglomerationsverfahren, gegebenenfalls unter Zusatz von Hilfsmitteln.

Alternativ können erfindungsgemäße Katalysatoren beispielsweise auch durch Aufbringen der Aktivkomponente auf einen Träger hergestellt werden, beispielsweise durch Tränken oder Aufdampfen. Weiterhin können erfindungsgemäße Katalysatoren durch Verformen einer heterogenen Mischung aus Aktivkomponente oder Vorläuferverbindung hiervon mit einer Trägerkomponente oder Vorläuferverbindung hiervon erhalten werden.

Bei der erfindungsgemäßen Hydrierung wird der Katalysator in reduzierter, aktivierter Form verwendet. Die Aktivierung erfolgt mit reduzierenden Gasen, vorzugsweise Wasserstoff oder Wasserstoff/Inertgas-Gemischen, entweder vor oder nach dem Einbau in den Reaktor, in dem das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird. Wurde der Katalysator in oxidischer Form in den Reaktor eingebaut, so kann die Aktivierung sowohl vor dem Anfahren der Anlage mit der erfindungsgemäßen Hydrierung als auch während des Anfahrens, also in situ, durchgeführt werden. Die separate Aktivierung vor dem Anfahren der Anlage erfolgt im allgemeinen mit reduzierenden Gasen, vorzugsweise Wasserstoff oder Wasserstoff/Inertgas-Gemischen bei erhöhten Temperaturen, vorzugsweise zwischen 100 und 300°C. Bei der sogenannten in-situ-Aktivierung erfolgt die Aktivierung beim Hochfahren der Anlage durch Kontakt mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur.

Die Katalysatoren werden als Formkörper verwendet. Beispiele umfassen Stränge, Rippstränge, andere Extrudatformen, Tabletten, Ringe, Kugeln und Splitt.

Die BET-Oberfläche der Kupferkatalysatoren beträgt im oxidischen Zustand 10 bis 400 m²/g, vorzugsweise 15 bis 200 m²/g, insbesondere 20 bis 150 m²/g. Die Kupferoberfläche (N₂O-Zersetzung) des reduzierten Katalysators beträgt im Einbauzustand > 0,2 m²/g, vorzugsweise > 1 m²/g, insbesondere > 2 m²/g.

5

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren besitzen im allgemeinen eine ausreichende Standzeit. Für den Fall, dass die Aktivität und/oder Selektivität des Katalysators dennoch im Laufe ihrer Betriebszeit sinken sollte, kann dieser durch dem Fachmann bekannte Maßnahmen regeneriert werden. Hierzu zählt vorzugsweise eine reduktive Behandlung des Katalysators im Wasserstoffstrom bei erhöhter Temperatur. Gegebenenfalls kann der reduktiven Behandlung eine oxidative vorausgehen. Hierbei wird die Katalysatorschüttung mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasgemisch, beispielsweise Luft, bei erhöhter Temperatur durchströmt. Weiterhin besteht die Möglichkeit, den Katalysator mit einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise Methanol, THF oder gamma-Butyrolacton zu waschen und anschließend in einem Gasstrom zu trocknen.

Bevorzugt werden Heterogenkatalysatoren verwendet, die entweder fest angeordnet, als Wirbelbett oder als Suspension eingesetzt werden. Wird die Hydrierung in der Gasphase und über fest angeordnetem Katalysator durchgeführt, werden im allgemeinen Temperaturen von 150 bis 300°C bei Drücken von 1 bis 80 bar angewandt. Dabei wird mindestens so viel Wasserstoff als Hydriermittel und Trägergas verwendet, dass Edukte, Zwischenprodukte und Produkte während der Reaktion nie flüssig werden.

Erfolgt die Hydrierung in der Flüssigphase mit fest angeordnetem oder suspendiertem Katalysator, so wird sie im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 100 und 350°C, bevorzugt 120 und 300°C und Drücken von 30 bis 350 bar, bevorzugt 40 bis 300 bar durchgeführt.

Die Hydrierung kann in einem Reaktor oder mehreren hintereinander geschalteten Reaktoren durchgeführt werden. Die Hydrierung in Flüssigphase über einem Festbett kann man sowohl in Riesel- als auch Sumpffahrweise durchführen. Nach einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man mehrere Reaktoren, wobei im ersten Reaktor der überwiegende Teil der Ester hydriert wird und der erste Reaktor bevorzugt mit Flüssigkeitskreislauf zur Wärmeabfuhr und der oder die nachfolgenden Reaktoren bevorzugt ohne Umlauf zur Vervollständigung des Umsatzes betrieben werden.

Die Hydrierung kann ohne oder mit Zusatz eines Lösungsmittels erfolgen. Als Lösungsmittel kommen Alkohole, Ether, Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methanol, i-Propanol, Ethanol, Dioxan, Tetrahydrofuran, n-Pentan in Frage. Dabei kommen 5

bis 70 %ige, bevorzugt 10 bis 60 %ige, besonders bevorzugt 15 bis 50 %ige Lösungen der Formylvaleriansäureester-Isomerengemische in Frage. Besonders bevorzugt ist, den Alkohol als Lösungsmittel zu verwenden, der auch bei der Hydrierung der Estergruppen freigesetzt wird.

5

Die Hydrierung kann diskontinuierlich, bevorzugt kontinuierlich erfolgen.

Die Katalysator-Belastung beträgt 0,01 bis 1, bevorzugt 0,05 bis 0,8, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 kg zu hydrierende C₆-Diester/l Katalysator · Stunde.

10

Das Wasserstoff/Edukt-Molverhältnis ist ebenfalls ein Parameter, der einen wichtigen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens hat. Aus wirtschaftlicher Sicht ist ein niedriges Wasserstoff/Edukt-Verhältnis wünschenswert. Die Untergrenze liegt bei einem Wert von 5, wobei jedoch generell höhere Wasserstoff/Edukt-Molverhältnisse von 20 bis 400 angewendet werden.

15

Um die erfindungsgemäß verwendeten Wasserstoff/Edukt-Molverhältnisse einzustellen, wird ein Teil des Wasserstoffs im Kreis gefahren. Hierzu setzt man im allgemeinen die dem Fachmann bekannten Kreisgasverdichter ein. Die chemisch durch die Hydrierung verbrauchte Wasserstoffmenge wird ergänzt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des Kreisgases ausgeschleust, um Inertverbindungen zu entfernen. Der im Kreis geführte Wasserstoff kann auch, gegebenenfalls nach Vorheizen, zum Verdampfen des Eduktstroms benutzt werden.

20

Gemeinsam mit dem Wasserstoff-Kreisgas werden alle Produkte im Kreis geführt, die beim Kühlen des aus dem Hydrierreaktor austretenden Gasstroms nicht oder nicht vollständig auskondensieren. Die Kühltemperatur beträgt 0 bis 60°C, vorzugsweise 20 bis 45°C.

25

Der Umsatz, bezogen auf die Summe der 1,6-Hexandiol bildenden C₆-Diester beträgt über 95 %, insbesondere über 98 %.

30

Der Hydrieraustrag besteht im wesentlichen aus 1,6-Hexandiol und dem der Estergruppe entsprechenden Alkohol. Ein weiterer wichtiger Bestandteil ist 2-Methyl-1,5-pentandiol.

35

Der Hydrieraustrag wird durch fraktionierte Destillation in einer oder mehreren Kolonnen gereinigt.

Es war nicht vorauszusehen, dass die Hydrierung von nicht gereinigten Austrägen der Acrylester-Dimerisierung ein Roh-Hexandiol ergeben würde, das durch Destillation auf eine Reinheit von über 99,5 % gebracht werden kann. Insbesondere war nicht vorauszusehen, dass sich 2-Methyl-1,5-pentandiol als Isomeres des 1,6-Hexandiols mit vertretbarem Aufwand würde abtrennen lassen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

10 Beispiel 1

1.1 Dimerisierung von Methylacrylat in Gegenwart vom Rh-Katalysator

Die Versuche wurden unter einer Atmosphäre aus getrocknetem und nachgereinigtem Argon mittels Standard-Schlenk Technik durchgeführt. Methylenchlorid wurde über P_2O_5 getrocknet, Methylacrylat (Firma Aldrich, stabilisiert mit Methoxyphenol) wurde über Molsieb 4' gelagert und ohne weitere Behandlung eingesetzt. Der Komplex $Cp^*Rh(C_2H_4)_2$ (Cp^* = Pentamethylcyclopentadienyl) wurde ausgehend von $[Cp^*Rh(Cl)_2]_2$ nach der Vorschrift von K. Moseley, J.W. Kang, P.M. Maitlis J. Chem. Soc. (A) 1970, 2875-2883 hergestellt. Das Ausgangsmaterial $[Cp^*Rh(Cl)_2]_2$ wurde nach der Vorschrift von B.L. Booth, R.N. Haszeldine, M. Hill J. Chem. Soc. (A) 1969, 1299-1303 synthetisiert. Die zur Aktivierung des Katalysators benötigte Säure $HBAr^F_4$ wurde nach M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe Organometallics 1992, 11, 3920-3922 hergestellt. Dabei bezeichnet $HBAr^F_4$ das bis-Etherat der Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-Borsäure.

Die Analyse der Reaktionsausträge erfolgte mittels GC (Gerät: Hewlett Packard 5820; Säule: HP-5; Länge: 30 m; Durchmesser: 0,25 mm; Filmdicke: 1.0 μ), wobei die Strukturaufklärung der Produkte zuvor mittels GC/MS-Kopplung erfolgte. Alle Angaben in Flächenprozent.

Analog zu Beispiel 14 in EP-A 475 386 wurden 20 mg (0.06 mmol) $Cp^*Rh(C_2H_4)_2$ in einem geeigneten Reaktionsgefäß zunächst mit 80 ml Methylacrylat und anschließend bei 0°C mit einer Lösung der stöchiometrischen Menge (bezogen auf Rh) der Säure $HBAr^F_4$ in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die Mischung wurde auf 55°C erwärmt und für 4 h unter 1 bar Wasserstoff gerührt.

Daraufhin wurde der Reaktionsaustrag fraktioniert destilliert, um den homogen gelösten Rhodium-Katalysator abzutrennen. Dabei wurde bei Normaldruck zunächst ein

Vorlauf von Leichtsiedern (Methylacrylat, Methylpropionat und Methylenchlorid) abgetrennt.

- 5 Als Hauptfraktion, die für die nachfolgende Hydrierung zum Einsatz kommt, wurde ein Gemisch der folgenden Zusammensetzung erhalten. Dabei wurden die verschiedenen isomeren 2-Methylen-glutarsäuredimethylester und Hexendisäuredimethylester jeweils zusammengefasst:

10

	Methylacrylat:	0,15 %
	Methylpropionat:	0,10 %
	2-Methylen-glutarsäuredimethylester und Isomere:	0,52 %
	Hexendisäuredimethylester:	98,72 %
5	Dimethyladipat:	0,35 %

Im Sumpf der Destillation blieben lediglich geringe Mengen Triester und Polymer zurück.

10 1.2 Hydrierung des nach 1.1 erhaltenen Dimerisierungsaustrags

In einem diskontinuierlichen Autoklavenversuch wurde ein Gemisch aus 30 g des in 1.1 charakterisierten Ester-Gemischs und 70 g Methanol in Gegenwart von 20 g Kupferkatalysator (60 % CuO, 30 % Al₂O₃, 10 % Mn₂O₃) 6 Stunden lang bei 210°C / 240 bar gerührt. Die Aktivierung des oxidischen Katalysators erfolgte vor der Hydrierung mit Wasserstoff bei 200°C/300 bar.

Laut gaschromatographischer Analyse (innerer Standard: Diethylenglykoldimethylether) betrug die 1,6-Hexandiol-Ausbeute 99 % (bezogen auf die nach 1.1 enthaltenen linearen C₆-Diester). Der rohe Hydriertrags enthielt 0,4 % 2-Methyl-1,5-pentandiol.

1.3 Destillation des Hydriertrags

Die Destillation von Hydriertrags, aus dem Methanol weitgehend entfernt war, an einer Drehbandkolonne (max. 160°C/1 mbar) ergab zwei Hauptfraktionen mit einer 1,6-Hexandiolreinheit von 99,6 %. 2-Methyl-1,5-pentandiol war nur mit 1000 ppm bzw. 300 ppm enthalten.

Vergleichsbeispiel 1

30

a) Dimerisierung gemäß JP-A 06 329 567 Beispiel 1

0,34 g (2 mmol) PdCl₂, 8,1 g (50 mmol) FeCl₃, 86 g (1 mmol) Methylacrylat und 2,0 g (5 mmol) Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O wurden bei 65°C 15 h umgesetzt. Aus dem erhaltenen Reaktionsauszug wurden die nach dem Abkühlen in fester Form vorliegenden Katalysatoranteile abfiltriert. Die organische Phase wurde durch Kugelrohrdestillation aufgearbeitet. Destilliert wurde erst bei 80°C/150 mbar, dann bei 50 mbar und zuletzt bei 1 mbar. Erhalten wurden 35,9 g nicht umgesetzter Acrylsäuremethylester und 12,4 g eines Destillatgemisches aus linearen und verzweigten ungesättigten C₆-Dicarbonsäuredimethylestern. Die 12,5 g Destillatge-

5 mische bestanden zu 84 Gew.-% aus linearen 2- und 3-Hexendi-
säuredimethylestern und zu 2,4 Gew.-% aus 2-Methylen-
glutarsäuredimethylester und Doppelbindungs-Isomeren dieser Verbindung.
Das gaschromatographisch ermittelte Verhältnis von linearen zu verzweigten un-
gesättigten Estern betrug demnach 35 : 1. Als Destillationsrückstand fielen 9 g
Feststoff an.

- b) Hydrierung des Gemisches aus linearen und verzweigten C₆-
Dicarbonsäuredimethyl-estern.

10 12 g des nach a) erhaltenen Gemisches aus linearen und verzweigten C₆-
Dicarbonsäure-diestern wurden in 100 g Methanol gelöst und in Gegenwart von
10 g des im erfindungsgemäßen Beispiel 1.2 vorstehend beschriebenen Kupfer-
Katalysators, wie dort beschrieben, hydriert.

15 Nach der Hydrierung wurde festgestellt, dass der Kupfer-Katalysator sich rot ge-
färbt hatte und dass die verwendeten 3 x 3 mm Tabletten vollständig zerfallen
waren. Die gaschromatographische Analyse des Hydrieraustrags ergab, dass
ganz überwiegend Adipinsäuredimethylester entstanden war. Eine Wiederholung
20 des Versuchs führt zum gleichen Ergebnis.

Die Ergebnisse des Vergleichsbeispiels zeigen, dass die Pd-katalysierte Dimerisierung
mit niedrigeren Acrylester-Umsätzen und einem niedrigeren Verhältnis von linearen zu
verzweigten C₆-Dicarbonsäureestern verläuft:

25

Verhältnis lineare zu verzweigte C₆-Dicarbonsäuredimethylester

Rh-Dimerisierung: 190 : 1

Pd-Dimerisierung: 35 : 1

Da die ungesättigten, verzweigten C₆-Dicarbonsäuredimethylester bei der Hydrierung
2-Methyl-1,5-pentandiol ergeben, das vom 1,6-Hexandiol abgetrennt werden muss, ist
für die 1,6-Hexandiol-Reinigung, ausgehend von Pd-dimerisierten Roh-C₆-
Dicarbonsäuredimethylestern, ein höherer Destillationsaufwand notwendig. Der Ver-
gleichsversuch zeigt auch, dass die Kupfer-Hydrierkatalysatoren bei Verwendung der
Diester aus der Pd-katalysierten Dimerisierung von Acrylester zerfallen und dass sie
die Fähigkeit zur Hydrierung von Estergruppen verlieren.

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 1,6-Hexandiol mit einer Reinheit von
5 $\geq 99,5$ Gew.-% durch katalytische Dimerisierung von Acrylsäureestern und katalytische Hydrierung der so erhaltenen Hexendisäurediester zu 1,6-Hexandiol, bei dem man
- a) C_1 - bis C_8 -Acrylsäureester in Gegenwart mindestens einer Rhodiumverbindungen zu Gemischen aus überwiegend 2- und 3-Hexendisäurediestern dimerisiert,
10
- b) den erhaltenen Dimerisierungsaustzug in Gegenwart von chromfreien, als Hydrierkomponente überwiegend Kupfer enthaltenden Katalysatoren hydriert und
15
- c) das so erhaltene Roh-1,6-Hexandiol durch fraktionierende Destillation reinigt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass aus dem Dimerisierungsgemisch vor der Hydrierung nicht umgesetzter Acrylsäureester abgetrennt wird.
20
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Acrylsäureester Methylacrylat eingesetzt wird.
25
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung an einem Katalysator, der in der oxidischen Form die Zusammensetzung
30 $Cu_aAl_bZr_cMn_dO_x$
- besitzt, wobei $a > 0$, $b > 0$, $c \geq 0$, $d > 0$, $a > b/2$, $b > a/4$, $a > c$ und $a > d$ gilt und x die zur Wahrung der Elektroneutralität pro Formeleinheit erforderliche Anzahl von Sauerstoffionen bezeichnet, durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Dimerisierung bei -100 bis $150^\circ C$ und Drücken von 0,1 bis 1 atm durchgeführt wird.
35
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung bei 100 bis $350^\circ C$ und Drücken von 30 bis 350 bar durchgeführt wird.
40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/13634

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C29/17 C07C29/149 C07C31/20 C07C67/347 C07C69/593

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 02, 31 March 1995 (1995-03-31) & JP 6 329567 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD), 29 November 1994 (1994-11-29) cited in the application abstract	1,3-6
Y	EP 0 475 386 A (UNIV NORTH CAROLINA) 18 March 1992 (1992-03-18) cited in the application examples 7-11,13	1,3-6
Y	EP 0 552 463 A (SUED CHEMIE AG) 28 July 1993 (1993-07-28) cited in the application page 4, line 35 - line 39; claims	1,3-6
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 April 2004

Date of mailing of the international search report

10/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/13634

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>BROOKHART, MAURICE ET AL: "Catalytic tail-to-tail dimerization of methyl acrylate using rhodium(III) catalysts" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY , 113(7), 2777-9 CODEN: JACSAT; ISSN: 0002-7863, 1991, XP002278173 page 2778, column 1</p>	1,3-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/13634

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 6329567	A	29-11-1994	JP 3217538 B2	09-10-2001
EP 0475386	A	18-03-1992	US 5099061 A	24-03-1992
			CA 2051148 A1	12-03-1992
			DE 69111946 D1	14-09-1995
			DE 69111946 T2	22-02-1996
			EP 0475386 A2	18-03-1992
			ES 2077753 T3	01-12-1995
			JP 3091538 B2	25-09-2000
			JP 6025087 A	01-02-1994
			KR 210215 B1	15-07-1999
			KR 218216 B1	15-03-2000
			US 5099048 A	24-03-1992
EP 0552463	A	28-07-1993	DE 4141199 A1	17-06-1993
			DE 59206048 D1	23-05-1996
			EP 0552463 A1	28-07-1993
			JP 5293377 A	09-11-1993
			US 5403962 A	04-04-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13634

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C29/17 C07C29/149 C07C31/20 C07C67/347 C07C69/593

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1995, Nr. 02, 31. März 1995 (1995-03-31) & JP 6 329567 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD), 29. November 1994 (1994-11-29) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1,3-6
Y	EP 0 475 386 A (UNIV NORTH CAROLINA) 18. März 1992 (1992-03-18) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 7-11,13	1,3-6
Y	EP 0 552 463 A (SUED CHEMIE AG) 28. Juli 1993 (1993-07-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 35 - Zeile 39; Ansprüche	1,3-6
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. April 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/05/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bonnevalle, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13634

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>BROOKHART, MAURICE ET AL: "Catalytic tail-to-tail dimerization of methyl acrylate using rhodium(III) catalysts" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY , 113(7), 2777-9 CODEN: JACSAT; ISSN: 0002-7863, 1991, XP002278173 Seite 2778, Spalte 1</p> <p>-----</p>	1,3-6

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13634

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 6329567	A	29-11-1994	JP	3217538 B2	09-10-2001
EP 0475386	A	18-03-1992	US	5099061 A	24-03-1992
			CA	2051148 A1	12-03-1992
			DE	69111946 D1	14-09-1995
			DE	69111946 T2	22-02-1996
			EP	0475386 A2	18-03-1992
			ES	2077753 T3	01-12-1995
			JP	3091538 B2	25-09-2000
			JP	6025087 A	01-02-1994
			KR	210215 B1	15-07-1999
			KR	218216 B1	15-03-2000
			US	5099048 A	24-03-1992
EP 0552463	A	28-07-1993	DE	4141199 A1	17-06-1993
			DE	59206048 D1	23-05-1996
			EP	0552463 A1	28-07-1993
			JP	5293377 A	09-11-1993
			US	5403962 A	04-04-1995